

잔류 의약품류의 제거 및 미생물학적 안전성을 고려한 하수 재이용 기술로서의 UV 및 UV/H₂O₂ 공정의 적용성

Applicability of UV and UV/H₂O₂ Processes in the Control of Pharmaceuticals and Personal Care Products and Microbiological Safety for Water Reuse

김일호[†] · 타나카 히로아키
Il-Ho Kim[†] · Hiroaki Tanaka

교토대학 대학원 공학연구과 부속 유역권 종합환경질 연구센터
Research Center for Environmental Quality Management, Graduate School of Engineering, Kyoto University

(2010년 4월 18일 접수, 2010년 7월 30일 채택)

Abstract : Over the last decades, much consideration has been given to microbiological and chemical risks, especially when wastewater was reclaimed as water resources for urban water, irrigation water and recreational water etc. We investigated the performance of UV-based processes such as UV and UV/H₂O₂ for both the removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) as an emerging chemical and the inactivation of pathogen with bench-scale experimental study. 38 kinds of PPCPs including antibiotics and analgesics were detected from secondary effluent used as tested water. Bench-scale experimental study showed that UV process would require considerable UV dose for the effective PPCPs removal. Contrarily, PPCPs removal efficiency significantly improved by the combination of H₂O₂ with UV even at a lower UV dose and, moreover, their removal efficiency increased with the increased initial H₂O₂ concentration. Besides naproxen (>89%), concentrations of all the investigated PPCPs decreased by more than 90% of their initial concentrations under 923 mJ/cm² of UV dose and 6.2 mg/L of H₂O₂. Previous studies showed that this operational condition could get 4~5 log inactivation for Total coliform, indicating that UV/H₂O₂ process will be appropriate to comply with the criteria of California Title 22 for Total coliform.

Key Words : PPCPs, Pathogen, UV, Water Reuse

요약 : 하수 재이용에 대한 관심이 급부상하고 있는 가운데, 재이용수의 미량물질 등에 의한 화학적 리스크와 더불어 미생물학적 안전성에 대한 고려가 요구되고 있다. 본 연구에서는 벤치스케일의 연속식 실험장치를 이용, 미량물질중 최근 주목을 받고 있는 의약품류를 대상으로, UV처리공정의 의약품류 제거효과 및 미생물학적 안전성의 달성 가능성을 고찰하였다. 시험수로 이용한 하수 2차 처리수중에서는 항생물질, 해열진통제 등 38종의 의약품류가 수 ng/L에서 수백 ng/L의 범위로 검출되었으며, 이를 대상으로 하여 UV 및 UV/H₂O₂ 처리실험을 행한 결과, UV 단독처리에 의한 의약품류의 효과적인 제거에는 상당량의 UV 조사량이 필요할 것으로 예상되었다. 반면, UV/H₂O₂ 공정의 경우, H₂O₂의 첨가농도를 약 1 mg/L에서 6 mg/L까지 증가시키기에 따라 각 의약품류의 제거율은 점점 증가하는 것으로 나타났다. 한편, 923 mJ/cm²의 UV 조사량과 6.2 mg/L의 H₂O₂를 병용한 UV/H₂O₂ 처리는 Naproxen (>89%)외 모든 의약품류의 농도를 90% 이상까지 감소시킬 수 있었다. 또한, 이 운전조건은 현행 하수처리장 유출수중의 대장균군에 대한 규제농도(3,000/cm³)를 기준으로 하였을 때, 4~5 log의 불활성화를 달성할 수 있을 것으로 예상되어, 하수 재이용에 요구되는 California Title 22의 criteria를 만족시킬 수 있을 것으로 판단되었다.

주제어 : 의약품류, 병원성 미생물, 자외선, 하수 재이용

1. 서론

최근, 수도수 및 하수처리수의 안전성에 대한 관심이 높아지고 있는 가운데, 의약품류(Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs)와 같은 미량오염물질이 주목받고 있다. 이러한 의약품류가 수 ng/L에서 수 µg/L의 농도로 하수처리수나 하천수에 존재하고 있음이 최근 수년간의 연구들에 의해 다수 보고되어왔다.¹⁻⁵⁾ 의약품류의 주요 배출원의 하나로서, 하수처리장의 방류수가 지적되고 있으며, 지역에 따라 하수처리장이 위치하는 하류측에서 수도원수에 혼입될 가능성이 있다는 점, 그리고 하수처리수는 도시지역에서 귀중한 수자원으로서 재이용될 수 있다는 점에서, 장래에는 하수처리장에 있어서도 보다 양질의 처리수를 확보해

야 할 필요가 있다. 의약품류의 제거에 대한 연구는 유럽과 미국, 일본을 중심으로 주로 행해져 왔으며, 활성슬러지에 의한 의약품류의 분해에서부터 막 처리, 활성탄 흡착에 의한 처리 및 UV, O₃ 등에 의한 처리에 이르기까지 다양한 처리공정에 의한 의약품류의 제거연구가 진행되어왔다.⁶⁻⁹⁾ 이러한 기존의 연구결과로부터, 의약품류중에는 생물학적 처리로는 충분히 제거되지 않는 물질이 많기 때문에 물리화학적 처리공정의 유효성이 기대된다. 한편, 물리화학적 처리공정을 이용한 의약품류의 분해에 대한 연구결과가 보고되고 있으나, 대상으로 하는 의약품류의 종류가 한정되어 있기 때문에 의약품류의 제거특성에 관한 정보는 아직도 불충분하다.

한편, 내분비계 교란물질이나 의약품류와 같은 미량 오염

[†] Corresponding author E-mail: jinker123@gmail.com Tel: +81-77-257-6329 Fax: +81-77-524-9869

물질의 수환경중에서의 거동에 대해 관심이 높아지고 있지만, 하수처리수를 재이용하는 경우 이러한 물질들에 대해 아직 규제가 이루어지지 않고 있다. 그러나, 하수처리수의 재이용시, 인간의 건강이나 생태계에의 영향을 최소화 또는 사전에 예방하기 위해서는 이와 같은 미량 오염물질을 적절히 관리해야 할 필요가 있으며, 더불어서 미생물학적으로도 안전한 재이용수를 생산해야 할 것이다.

따라서, 본 연구에서는 먼저 UV를 기본으로 하는 처리공정을 이용, 다종의 의약품류에 대한 제거특성을 검토하였다. 또한, 검토 공정이 하수 2차 처리수중의 잔류 의약품류를 충분히 제거하면서, 동시에 미생물학적으로도 안전한 하수 재이용수를 생산하기 위한 공정으로서도 적합한지에 대해서 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험장치 및 시험수

하수2차 처리수를 이용한 연속실험은 Fig. 1에 제시한 실험장치를 이용하였다. 본 장치의 일일 처리수량은 10 m³이며, 반응조의 구성은 조당 유효용적 35 L, 조당 체류시간 5분을 갖는 스테인레스제 반응조 3개가 직렬로 연결되어 있다. 연속실험에서는 실제 하수 2차 처리수중에 존재하는 의약품류를 대상으로 하였기 때문에, 별도로 의약품류는 첨가하지 않았다. 또한, 시험에 이용된 2차 처리수는 실험장치의 전단에 설치된 간이 모래여과장치에 의해 여과된 후, 반응조에 주입되었다. 여과후의 2차 처리수의 성상은 용존유기탄소 2.6~3.9 mg/L, UV₂₅₄ 0.051~0.078 /cm로 하수 2차 처리수로서는 매우 양호한 수질을 갖는 것으로 확인되었다.

2.2. 실험조건

UV 및 UV/H₂O₂ 처리에 의한 하수 2차 처리수중의 의약품류를 효과적으로 제거하기 위해 요구되는 UV 조사량을 검토하기 위해, 소비전력이 다른 2종류의 저압 수은램프(소

Table 1. Experimental conditions for UV and UV/H₂O₂ treatments

UV Lamp	UV, UV/H ₂ O ₂	
	Initial H ₂ O ₂ Conc. (mg/L)	Operated reactor
UV _{41W}	0, 1.1, 3.1, 6.0	R1
UV _{65W}	0, 1.2, 3.1, 6.2	R1

비전력 41W의 UV Lamp: UV_{41W} Lamp, 65W의 UV Lamp: UV_{65W} Lamp)를 이용하여 처리시험을 행하였다. UV_{41W} Lamp의 UV강도는 0.639 mW/cm², UV_{65W} Lamp의 경우는 1.025 mW/cm²의 UV강도를 갖는다. Table 1에 UV 및 UV/H₂O₂ 처리시험시의 운전조건을 제시하였다. 처리시험은 각 운전조건하에서 1회씩 수행하였으며, 채취한 시료에 대해서도 LC/MS/MS를 이용하여 1회 분석을 실시하였다.

2.3. 분석방법

각 처리시험동안 채취한 시료는 LC/MS/MS 분석전에 Waters사의 Oasis HLB Extraction Cartridge (6 cc/100 mg)으로 고상추출을 행하였다. 시험수 및 각 처리공정에 의해 처리된 처리수중의 의약품류 농도는 ng/L의 단위로 매우 낮았기 때문에, 연속실험시 채취한 시료는 GF/B (1.0 μm) 여지로 여과한 여액 1 L를 고상 카트리지로 농축하였다. 여액은 농축전에 EDTA 용액을 첨가하여 약 pH 4의 산성조건으로 조정하였다. 고상추출에 이용한 Oasis HLB 카트리지지는 3 mL의 메탄올과 6 mL의 초순수를 이용, 미리 컨디셔닝하였으며, Concentrator (유량: 10 ml/min)를 이용하여 1 L의 시료를 농축하였다. 고상추출 과정은 카트리지에의 시료의 통수, 카트리지의 탈수, 메탄올을 이용한 카트리지 내 의약품류의 용출순으로 행하였다. 용출된 용액은 질소 가스를 이용하여 메탄올을 휘발시킨 다음, 다시 0.1% formic acid와 메탄올의 혼합용액에 용해시킨 후, 최종 시료용량을 1 mL로 하여 LC/MS/MS로 분석하였다. Fig. 2는 고상추출 과정을 보여주며, LC/MS/MS의 측정조건에 대해서는 Table 2에 제시한다.

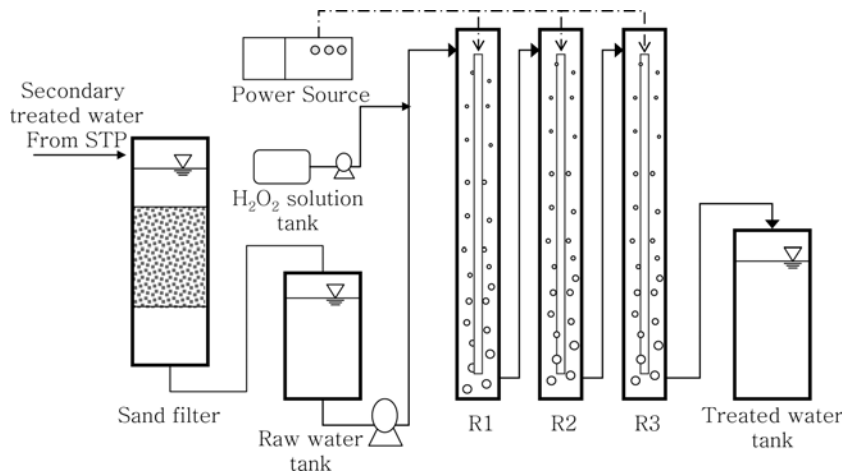


Fig. 1. Continuous experimental setup.

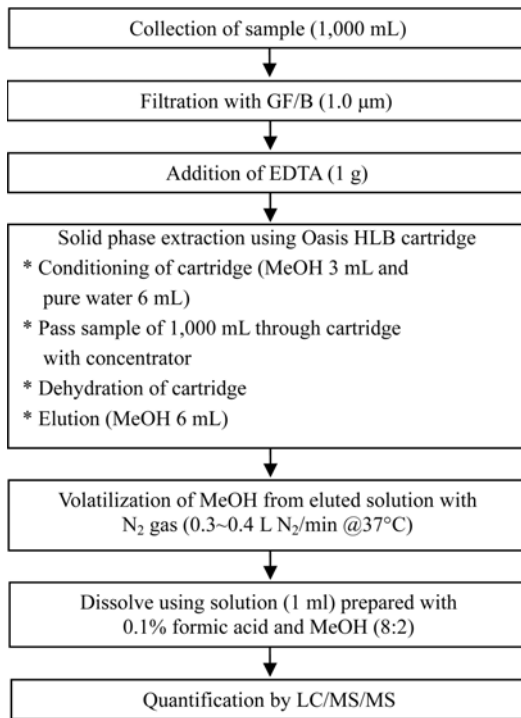


Fig. 2. Solid phase extraction procedure for LC/MS/MS analysis.

Table 2. Measurement condition for LC/MS/MS analysis

〈UPLC : UPLC AQUITY〉		
- Column : Waters AQUITY TM UPLC BEH C18 2.1 mm×100 mm,1.7 μm		
- Column Temp. : 60 °C		
- Flow rate : 0.35 mL/min		
- Injection volume : 10 μL		
- Mobile Phase : A 0.1% Formic acid B Methanol		
- Gradient : Time (min)	A (%)	B (%)
0	90	10
2	90	10
8	75	25
14	45	55
16	45	55
19	5	95
21	5	95
21.01	90	10
〈MS/MS : Quattro micro API〉		
- Ionization : Electrospray Ionization (ESI)		
	Positive	Negative
- Spray Voltage :	0.5 kV	3.5 kV
- Source Temp. :	120 °C	120 °C
- Capillary Temp. :	400 °C	350 °C

3. 결과 및 고찰

3.1. 시험수로부터 검출된 의약품류

Fig. 3에 본 실험에 이용한 시험수로부터 검출된 의약품류의 종류 및 그 평균치를 제시한다. Fig. 3으로부터 알 수 있는 바와 같이, 시험수인 하수 2차 처리수로부터 항생물질 11종, 해열진통제 7종, 부정맥용제 4종, 기타 진통·소염제, 혈관확장제 등 총 38종류의 의약품류가 검출되었다. 38종의 의약품중, 항생물질인 clarithromycin이 481 ng/L의 가장 높은 농도로 검출되었으며, crotamiton, sulpiride, DEET, levo-

floxacin 및 disopyramide는 100 ng/L 이상으로 타 의약품류에 비해 고농도로 존재하였다. Nakada 등은 동경내 5곳의 하수처리장의 유입수와 2차 처리수를 대상으로 6종의 해열진통제, 2종의 phenolic antiseptics, 4종의 아미드 계열의 의약품, 3종의 내분비계 장애물질, 그리고 3종의 천연 에스트로겐의 존재를 확인한 바 있다.⁴⁾ 의약품으로서는 crotamiton, ketoprofen, carbamazepine, mefenamic acid가 검출되었으나, 특히 crotamiton의 농도가 245~968 ng/L로 가장 높은 것으로 보고하였다. 본 연구에서도 역시 347~448 ng/L로 clarithromycin 다음으로 높은 농도로 검출되었다. Crotami-

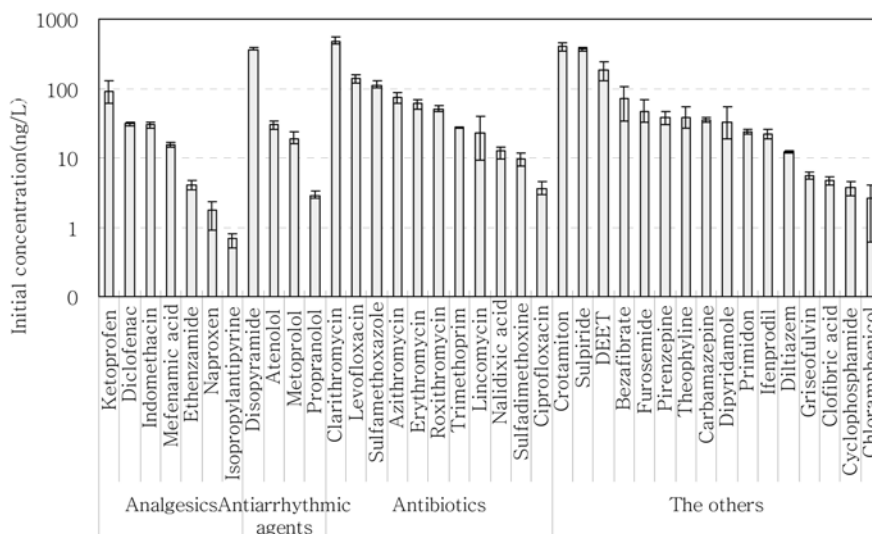


Fig. 3. PPCPs detected from tested water.

ton은 아직까지 검출이 보고된 사례가 거의 없으나, 일본내에서는 과거 수년간 하수처리시설에서 종종 검출이 보고되어왔다. Okuda 등 역시 하수처리장의 유입수에서 이 물질을 검출하였으며, 생물학적 제거공정에서 30% 이하의 제거율이 얻어져, 생물학적 처리로는 효과적으로 제거하기 어려운 물질로 보고하였다.⁵⁾ Herberer 등은 독일의 베를린내 하수처리장의 유입수와 유출수로부터 diclofenac이 2.51~3.02 µg/L의 고농도로 검출되어, 이 물질을 수환경내에서 가장 주목해야 할 물질로 지적하였다.¹⁾ 그러나, 본 검토에

서는 약 30 ng/L로 Herberer 등에 의해 보고된 농도보다 약 100배 정도 낮게 검출되어 사용 의약품류가 나라별로 매우 다양하다는 것을 알 수 있다.

한편, 시험수로부터 검출된 38 종류의 의약품류중, atenolol, naproxen, N,N-diethyl-m-toluamide (DEET) 및 ketoprofen은 하수고도처리 시스템에서의 거동을 조사한 연구결과로부터, 생물반응조에서 약 70% 이상 제거되어 비교적 활성 슬러지에 의해 생분해되기 쉬운 물질로 보고된 바 있다.¹⁰⁾ 또한, 생분해성이 낮은 물질로 분류된 disopyramide, crotami-

Table 3. Removal efficiency of each PPCP at contact time of 5 min during UV_{41W} and UV_{41W}/H₂O₂ processes

Use	PPCPs	UV _{41W}	UV _{41W} /H ₂ O ₂ (1.1 mg/L)	UV _{41W} /H ₂ O ₂ (3.1 mg/L)	UV _{41W} /H ₂ O ₂ (6.0 mg/L)
Analgesics	Diclofenac	> 98	> 98	> 98	> 98
	Ketoprofen	98	99	99	100
	Isopropylantipyrine	> 95	> 95	> 94	> 95
	Naproxen	55	> 88	> 86	> 81
	Indomethacin	40	78	96	> 99
	Ethenzamide	13	66	94	> 97
	Mefenamic acid	5	60	> 98	> 98
Antiarrhythmic agents	Disopyramide	89	94	97	99
	Atenolol	36	70	92	98
	Propranolol	23	82	> 98	> 98
	Metoprolol	21	65	88	97
Antibiotics	Sulfamethoxazole	93	94	97	98
	Ciprofloxacin	> 89	> 89	> 90	> 91
	Nalidixic acid	78	90	> 99	> 99
	Sulfadimethoxine	75	81	91	96
	Levofloxacin	22	56	91	95
	Trimethoprim	19	63	87	95
	Lincomycin	19	73	94	98
	Clarithromycin	13	54	82	94
	Erythromycin	11	46	63	87
	Azithromycin	10	49	75	88
Roxithromycin	9	52	78	93	
The others	Diltiazem	96	100	100	100
	Dipyridamole	96	99	99	99
	Clofibric acid	93	96	96	> 97
	Chloramphenicol	> 87	> 42	> 82	> 83
	Furosemide	79	92	97	100
	Ifenprodil	62	88	97	100
	Crotamiton	41	73	90	97
	Griseofulvin	40	63	> 97	> 97
	Bezafibrate	31	72	91	97
	Pirenzepine	28	65	86	93
	Sulpiride	15	45	76	94
	Carbamazepine	13	65	90	98
	Theophylline	10	22	32	73
	DEET	7	53	81	93
	Cyclophosphamide	2	26	58	78
Primidon	1	56	77	87	

ton의 평균농도는 각각 366 ng/L, 404 ng/L로 타 의약품류에 비해 매우 고농도로 하수 2차 처리수중에 잔류하여, 이들이 어느 정도의 리스크를 갖는지에 대해서는 더욱 연구가 진행되어야 하나, 재이용수로서의 이용시 인체에 미치는 영향 또는 생태계에의 영향에 대한 사전 예방적인 측면을 고려하면 생물학적 처리공정에 추가적인 처리공정이 필요할 것이다.

3.2. UV 공정의 의약품류 제거 성능

본 실험동안 검출된 38종의 의약품류에 대한 UV 및 UV/H₂O₂ 공정의 제거성능을 조사하기 위해, 먼저 UV_{41W} 램프 및 H₂O₂를 이용한 연속실험을 행하였다. 본 연구에서는 검토공정의 성능 비교를 위해 각 의약품류의 90% 제거를 목표로 설정하였다. Table 3에 UV_{41W} 단독처리 및 UV_{41W}와 H₂O₂를 병행하였을 경우에 얻어진 각 의약품류의 제거율을 제시한다. 575 mJ/cm²의 UV가 조사되었음에도 불구하고, UV_{41W} 단독처리의 경우, 각 의약품류의 제거율은 1% (primidon)에서 >98% (diclofenac)의 범위로 대부분의 의약품류의 제거율이 90% 이하에 머무르는 것으로 나타났다. 본 연구에서는 각 실험에서의 처리수중 농도가 검출한치 이하로 검출된 경우, 제거율을 100%로 하였으며, 정량한치 이하로 검출된 경우는 초기농도와 처리수중의 농도의 차로부터 제거율을 산정하여, ">제거율"로 표시하였다. Table 3에서 알 수 있는 바와 같이, macrolide계의 항생물질인 clarithromycin, erythromycin 등의 제거율은 10% 내외였으며, 살충제 DEET, 항암제 cyclophosphamide 등의 의약품류는 수%의 매우 낮은 제거율을 보였다. 특히, DEET, cyclophosphamide의 경우는 그들의 분자구조내에, UV에 의한 낮은 분해율을 초래했을 것으로 예상되는 아미드 결합을 공통적으로 갖고 있다.

한편, UV_{41W}와 함께 H₂O₂를 병행하였을 경우에는 각 의약품류의 제거율이 월등히 증가하여, 시험수중의 H₂O₂ 농도를 6.0 mg/L로 지속적으로 첨가하였을 경우, naproxen, erythromycin, azithromycin, chloramphenicol, theophylline, cyclophosphamide, primidon 이외의 모든 의약품류는 90% 이상의 제거율을 보였다. 현재, 잔류 의약품류의 생태 및 인체에의 영향에 대해 구체적으로 알려져 있지 않으며, 기준 또한 마련되어 있지 않기 때문에 하수처리 단계에서의 제거수준은 불명확하다. 따라서, 현 단계에서는 일정 수준의 제거레벨을 달성하기 위한 하수처리 공정의 운전조건에 대한 정보제공이 필요하며, 본 연구는 이를 목적으로 하여 수행되었다.

검출된 의약품류에 대해 90% 제거율을 달성하기 위해, UV_{41W}보다 높은 UV 강도를 갖는 UV_{65W} 램프를 이용한 실험을 행하였다. Table 4는 UV_{65W} 단독처리시와 UV_{65W}/H₂O₂ 공정의 의약품류 제거율을 비교한다. UV_{65W} 램프를 이용한 실험시의 UV 조사량은 923 mJ/cm²였으며, H₂O₂ 농도를 증가시키기에 따라 각 의약품류의 제거율도 현저하게 증가하는 것을 알 수 있다. UV와 H₂O₂의 병용처리시 OH 라디칼과

UV에 의한 직접분해의 기여도에 관한 검토결과는 참고문헌¹¹⁾에 보고하였으며, 이를 참조하기 바란다. 본 실험결과로부터, 923 mJ/cm²의 UV 조사량과 약 6 mg/L의 H₂O₂를 병용함으로써 대부분의 의약품류의 90% 제거율이 달성될 수 있을 것으로 판단되었으며, 이 때 UV 조사시간은 5분이었다. 소독에 이용되는 UV 조사량 및 조사시간과 비교할 경우, 의약품류 제거를 목적으로 UV/H₂O₂ 공정을 적용한다고 하면, 초기 설비에의 투자부담이 예상된다. 따라서, 설비에 대한 부담을 경감시키면서 검토된 UV 조사량을 확보하기 위해서는 본 실험에서 이용된 UV 램프보다 더 높은 UV 조사강도를 갖는 UV 램프를 적용하는 방안을 생각할 수 있다. 그러나, 더 높은 UV 조사강도를 갖는 UV 램프의 이용은 에너지 요구량의 증가를 초래하게 되므로, 이에 대한 고려 역시 필요할 것이다. 마지막으로, 본 연구에서는 LC/MS/MS를 이용한 의약품류의 동시분석 방법을 채용하여, 각 의약품류가 적용공정에 의해 완전히 산화되었는지 중간 대사산물 형태로 잔류하고 있는지에 대한 검토는 이루어지지 않았다. 향후, 의약품류의 중간 대사산물에 대한 구체적인 검토가 행해져야 할 것이다.

3.3. 미생물학적 리스크 저감효과에 대한 고찰

사람이 접촉할 가능성이 높은 수경용수나 화장실 용수로 하수 재이용수를 공급하는 지역에서는 재이용수가 갖는 리스크를 최소화해야 한다. 이는 하수 재이용수의 생산시, 보다 엄격한 미생물에 대한 소독공정을 요구하는 매우 중요한 이유중의 하나이다. 일본의 재이용수 가이드라인에는 재이용수를 도시 및 레크리에이션 용수로 이용하는 경우, 대장균군이 100 mL당 1,000을 초과하지 않도록 잠정적으로 규제하고 있다. 따라서, 하수 2차 처리수를 재이용할 경우, 이 기준에 대응하기 위해 잔류염소가 요구되고 있다. 세계적으로도 가장 엄격한 재이용수 기준으로 알려져 있는 California Title 22의 criteria는 재이용수의 용도에 따라 100 mL당 평균 대장균군을 2.2 이하(unrestricted urban reuse, agricultural reuse - food crops, unrestricted/restricted recreational reuse) 또는 23 이하(restricted urban reuse, agricultural reuse - non-food crops)로 규제하고 있다. 한편, 염소가 소독제로서 가장 보편화되어 있지만, 대체 소독제로서 UV나 O₃ 또한 매우 효과적으로 병원성 미생물을 불활성화 가능한 것으로 알려져 오고 있다. 특히, 재이용수의 미생물학적 리스크와 더불어 의약품류와 같은 미량 오염물질에서 기인하는 화학적 리스크를 저감시키기 위한 재이용수 공정으로서도 부산물의 생성가능성이 낮은 UV를 기본으로 하는 공정에 관심이 모아지고 있다. 여기서는 본 연구에서 의약품류의 제거를 목적으로 적용된 UV, UV/H₂O₂ 공정이 어느 정도 미생물학적 리스크의 저감에 기여할 수 있는지를 고찰하였다.

Fig. 4는 주요 지표 및 병원성 미생물과 의약품류의 제거에 필요한 UV 조사량을 비교한다. 일본 하수도협회(Japan Sewage Works Association, JSWA)의 하수도 유지관리지침에서는 하수 2차 처리수중의 대장균군을 1 log, 2 log, 3

Table 4. Removal efficiency of each PPCP at contact time of 5 min during UV_{65W} and UV_{65W}/H₂O₂ processes

Use	PPCPs	UV65W	UV _{65W} /H ₂ O ₂ (1.2 mg/L)	UV _{65W} /H ₂ O ₂ (3.1 mg/L)	UV _{65W} /H ₂ O ₂ (6.2 mg/L)
Analgesics	Diclofenac	> 98	> 98	> 98	> 98
	Ketoprofen	97	99	> 99	> 99
	Isopropylantipyrene	> 92	> 94	> 92	> 93
	Indomethacin	51	92	> 99	> 99
	Mefenamic acid	25	> 98	> 98	> 98
	Naproxen	22	> 80	> 86	> 89
	Ethenzamide	21	83	> 98	> 98
Antiarrhythmic agents	Disopyramide	94	98	99	100
	Propranolol	35	> 98	> 98	> 98
	Atenolol	31	90	98	> 98
	Metoprolol	22	79	96	> 99
Antibiotics	Sulfamethoxazole	94	97	99	100
	Ciprofloxacin	> 93	> 93	> 93	> 91
	Nalidixic acid	87	> 99	> 99	> 99
	Sulfadimethoxine	84	91	96	> 99
	Levofloxacin	30	82	94	99
	Lincomycin	22	84	97	> 98
	Clarithromycin	21	69	93	99
	Trimethoprim	20	79	94	100
	Azithromycin	11	64	84	97
	Roxithromycin	10	69	92	98
The others	Erythromycin	2	58	87	98
	Diltiazem	100	100	100	100
	Clofibrilic acid	> 98	> 97	> 97	> 98
	Dipyridamole	98	98	98	98
	Chloramphenicol	> 91	> 86	> 91	> 90
	Furosemide	86	98	> 99	> 99
	Ifenprodil	74	94	100	100
	Bezafibrate	54	88	97	> 99
	Crotamiton	50	86	96	99
	Griseofulvin	50	76	> 97	> 97
	Pirenzepine	21	66	92	> 98
	DEET	20	71	91	99
	Carbamazepine	17	81	96	100
	Sulpiride	16	60	93	98
	Primidon	13	70	86	95
	Theophylline	11	31	63	91
	Cyclophosphamide	6	50	79	> 93

log 불활성화시키기 위해, 각각 150~200 mJ/cm², 200~300 mJ/cm², 300~500 mJ/cm²의 UV 조사량을 권장하고 있다.¹²⁾ 한편, Kruithof 등은 유기 오염물질의 제어 및 일차 소독을 목적으로 지표수를 이용, UV/H₂O₂ 공정의 유효성을 검토한 바 있다.¹³⁾ 그 결과, 540 mJ/cm²의 UV 조사량과 6 mg/L의 H₂O₂를 병용한 경우, atrazine, N-Nitrosodimethylamine (NDMA), MTBE, dioxane, bisphenol A, microcystine 및 의약품류(diclofenac, ibuprofen)가 80% 이상 제거된 것으로 보고하였다. 더우기, *Cryptosporidium*과 *Giardia*의 3 log 불활

성화에 20 mJ/cm² 이하의 UV 조사량이 요구되었음을 보여 주었다. 이들 결과로부터 UV/H₂O₂ 공정이 미량 유기물질을 유효하게 제거할 수 있는 운전조건하에서 미생물에 대한 소독 역시 양호하게 행할 수 있음을 알 수 있다. 한편, Fig. 4에서, UV 단독처리시 대장균 및 *Cryptosporidium*은 각각 5~18 mJ/cm², 2~12 mJ/cm²의 UV 조사량에 의해서도 매우 효과적으로 불활성화 될 수 있음을 알 수 있다.¹⁴⁾ 반면, UV에 가장 내성을 갖는 병원성 미생물로 알려진 Adenovirus type 40의 경우는 56~167 mJ/cm²의 UV에 조사되었을 경우,

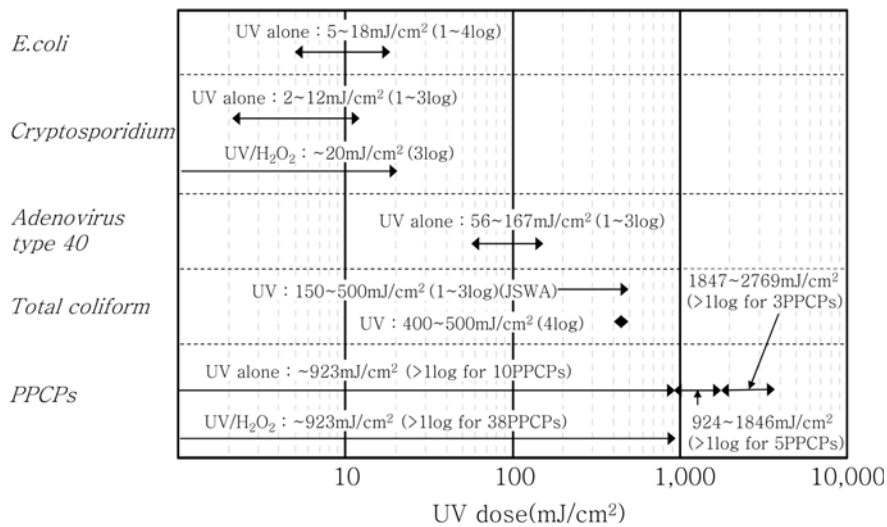


Fig. 4. UV doses for the effective pathogen and PPCPs removals.

1~3 log 불활성화가 달성될 수 있는 것으로 보고되어 있다. 현재, 하수처리장 방류수중의 대장균군은 3,000 /cm³로 규제되고 있으나, 이를 California Title 22의 criteria를 만족하는 재이용수로 이용하고자 할 경우, 4~5 log의 불활성화가 요구된다. UV 및 UV/H₂O₂의 소독능에 대한 기존연구로부터의 결과와 비교하면, 본 연구에서 검출대상 의약품류의 90% 제거를 달성할 수 있는 UV/H₂O₂ 공정의 적정 운전조건(UV 조사량: 923 mJ/cm², H₂O₂ 농도: 6.2 mg/L)은 현재 하수처리수의 위생학적 기준항목인 대장균군에 대한 California Title 22의 criteria를 충분히 만족시킬 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 하수처리수의 재이용을 목적으로 UV 공정을 적용할 경우, 최근 관심이 모아지고 있는 미량물질인 의약품류의 제거와 더불어 재이용수의 미생물학적 안전성의 달성가능성에 대하여 검토하였다. 검토 결과, 먼저, 본 실험에서 이용한 하수 2차 처리수로부터 38종의 의약품류가 검출되었으며, 주로 항생물질과 해열진통제가 그 대부분을 차지하고 있었다. 하수 2차 처리수를 이용한 UV 실험결과, UV 단독처리에 의한 다종의 의약품류의 제거에는 상당량의 UV 조사량이 요구될 것으로 예상되었다. 이는 의약품류의 제거를 위한 UV 단독처리의 적용은 상당량의 에너지 소비량을 초래할 것임을 의미한다. 반면, UV와 H₂O₂를 병용할 경우, 본 실험동안 검출된 의약품류의 제거가 UV 단독처리에 비해 월등히 개선되었으며, 923 mJ/cm²의 UV 조사량과 6.2 mg/L의 H₂O₂의 병용처리는 검출 의약품류의 90% 제거율 달성이 가능한 운전조건으로 확인되었다. 또한, 이 운전조건하에서는 현재 하수처리수의 위생학적 수질지표로 이용되고 있는 대장균군에 대해 세계적으로도 가장 엄격한 기준을 적용하고 있는 California Title 22의 criteria

를 만족할 수 있을 것으로 판단되었다.

사사

본 연구는 일본 환경성의 환경기술개발등 추진비(과제명 : 「수환경중 의약품류의 배출단계에서의 물리화학적 처리에 관한 연구」)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

KSEE

참고문헌

1. Heberer, T., "Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data," *Toxicol. Lett.*, **131**, 5-17(2002).
2. Kanda, R., Griffin, P., James, H. A. and Fothergill, J., "Pharmaceutical and personal care products in sewage treatment works," *J. Environ. Monit.*, **5**, 823-830(2003).
3. Smital, T., Luckenbach, T., Sauerborn, R., Hamdoun, A. M., Vega, R. L. and Epel, D., "Emerging contaminants-pesticides, PPCPs, microbial degradation products and natural substances as inhibitors of multitoxinobiotic defense in aquatic organisms," *Mutation Res.*, **552**, 101-117(2004).
4. Nakada, N., Tanishima, T., Shinohara, H., Kiri, K. and Takada, H., "Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment," *Water Res.*, **40**, 3297-3303(2006).
5. Okuda, T., Kobayashi, Y., Nagao, R., Yamashita, N., Tanaka, H., Tanaka, S., Fuji, S., Konishi, C. and Houwa, I., "Removal efficiency of 66 pharmaceuticals during wastewater treatment process in Japan," *Water Sci. Technol.*, **57**, 65-71(2008).
6. Huber, M. M., Canonica, S., Park, G. Y. and von Gunten, U., "Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes," *Environ. Sci. Technol.*, **37**,

- 1016~1024(2003).
7. Ternes, T. A., Stuber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M. and Teiser, B., "Ozonation: A tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater?," *Water Res.*, **37**, 1976~1982(2003).
 8. Rosenfeldt, E. J., Linden, K. G., Canonica, S. and von Gunten, U., "Comparison of the efficiency of ·OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂," *Water Res.*, **40**, 3695~3704 (2006).
 9. Lau, T. K., Chu, W. and Graham, N., "Reaction pathways and kinetics of butylated hydroxyanisole with UV, ozonation, and UV/O₃ processes," *Water Res.*, **41**, 765~774(2007).
 10. 小林義和, 奥田隆, 山下尙之, 田中宏明, 田中周平, 藤井滋穂, 小西千繪, 宝輪勳, "都市下水の高度処理システムにおける医薬品の動態," *Environ. Eng. Res.*, **43**, 65~72(2006).
 11. Kim I. H., Yamashita N. and Tanaka H., "Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H₂O₂ treatments," *Chemosphere*, **77**, 518~525(2009).
 12. Japan Sewage Works Association, Guidelines for sewer maintenance(2003).
 13. Kruihof J. C., Kamp P. C. and Martijn B. J., "UV/H₂O₂ Treatment: A practical solution for organic contaminant control and primary disinfection," *Ozone: Science & Engineering*, **29**, 273~280(2007).
 14. Hijnen W. A. M., Beerendonk E. F. and Medema G. J., "Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water: A review," *Water Res.*, **40**, 3~22(2006).